



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 593 883 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 93113811.9

㉓ Int. Cl. 5: **C03C 17/36**

㉒ Anmeldetag: 30.08.93

㉔ Priorität: 20.10.92 CH 3243/92

㉕ Anmelder: Glas Trösch AG
Industriestrasse 29
CH-4922 Bützberg(CH)

㉖ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.04.94 Patentblatt 94/17

㉗ Erfinder: Rögels, Stephan
Thunerring 40
D-79395 Neuenburg(DE)

㉘ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE DK ES FR GB IT LU NL PT SE

㉙ Vertreter: Keller, René, Dr. et al
Patentanwälte Dr. René Keller & Partner
Postfach 12
Marktgasse 31
CH-3000 Bern 7 (CH)

㉚ Verfahren zur Herstellung von Fensterscheiben mit hoher Strahlungstransmission im sichtbaren Spektralbereich und hoher Strahlungsreflexion im Wärmestrahlungsbereich.

㉛ Es werden Fensterscheiben mit hoher Strahlungstransmission im sichtbaren Spektralbereich und hoher Strahlungsreflexion im Wärmestrahlungsbereich durch Aufbringen einer metallischen Doppelschicht (5) und mehrerer nichtmetallischer Schichten mittels eines PVD-Verfahrens auf das Scheibensubstrat hergestellt. Über der Doppelschicht (5) ist eine nichtmetallische Dreifachschicht (11) mit zwei Schichten (13, 17) gleicher chemischer Zusammensetzung aufgebracht. Die auf der Metallschicht (9)

der Doppelschicht (11) liegende Nichtmetallschicht (13) der Dreifachschicht (11) enthält nicht das Metall dieser Metallschicht (9) als wesentlichen Bestandteil ihrer chemischen Verbindung.

Die erfindungsgemäßen Fensterscheiben weisen eine hohe mechanische und chemische Resistenz sowie eine hohe Resistenz gegenüber Umgebungs-einflüsse auf. Als weiterer Vorteil ist die Verwendung von preisgünstigen Beschichtungsmaterialen zu erwähnen.

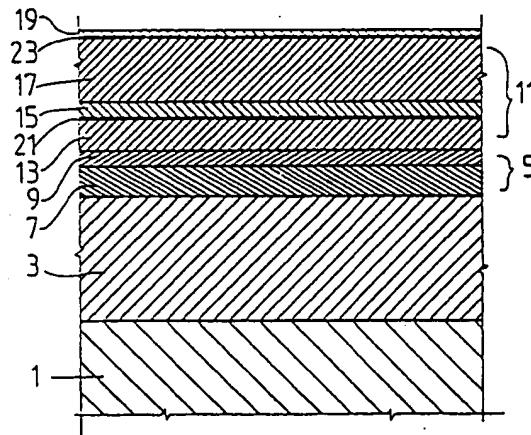


Fig. 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fensterscheiben gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 und eine Fensterscheibe gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 8.

Aus der DE-A 33 07 661 ist ein gattungsgemäßes Verfahren bekannt, bei dem eine Scheibe mit einem Kathodenerstäubungsverfahren mit einer metallischen Doppelschicht, bestehend aus einer 5 bis 15 nm dicken Silberschicht, über der eine Aluminium-, Titan-, Tantal-, Chrom-, Mangan- oder Zirkoniumschicht bzw. einer Schicht mit einer Legierung dieser Metalle mit einer Dicke von 1 bis 5 nm, aufgebracht ist. Die metallische Doppelschicht ist durch eine einzige 30 bis 50 nm dicke Schicht aus Indiumoxid, Zinnoxid bzw. deren Mischoxide mit Gehalten an Bleioxid von der Oberfläche des Scheibensubstrates getrennt. Eine Schicht gleicher Zusammensetzung und Dicke bedeckt die metallische Doppelschicht. Der Silberschicht können auch noch 0,001 bis 1,0% Nickel zum Erhalt deren Gleichförmigkeit zugesetzt werden.

Aus der EP-A 0 464 789 ist eine nicht gattungsgemäß Fensterscheibe mit hoher Strahlungsemision im sichtbaren Spektralbereich und hoher Strahlungsreflexion im Wärmestrahlungsbereich beschrieben. Die bekannte Fensterscheibe kann folgende Schichtenfolgen aufweisen: ZnO/Ag/ZnO/Glas; ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/Ag/ZnO/Glas; ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/Ag/ZnO/SnO₂/ZnO/Glas sowie ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/Ag/ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/Glas. Die Zinkoxidschicht (ZnO) ist hexagonal ausgebildet. Der Zinnoxidschicht kann bis zu 10% Al, Si, B, Ti, Sn, Mg und Cr zum Abbau interner Schichtspannungen beigemischt sein. Als oberste Oxidschicht kann eine SnO₂-, TiO₂- oder eine ZnO-Schicht verwendet werden. Zur Vermeidung einer Oxidation der Metallschicht wird das oxidbildende Metall zuerst als Metall aufgedampft und erst nach Abscheidung einer weiteren Metallbeschichtung eine oxidierende (reaktive) Atmosphäre Zugegeben, so daß die Metallschicht allmählich in eine oxidische Schicht übergeht. Die nicht gattungsgemäß Schicht hat nur eine einzige Metallschicht und eine an die Metallschicht sich anschließende Schicht, welche kontinuierlich von einer Metallschicht in eine Oxidschicht übergeht.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Fensterscheibe mit hoher Strahlungstransmission im sichtbaren Spektralbereich und hoher Strahlungsreflexion im Wärmestrahlungsbereich zu schaffen, deren mechanische Resistenz gegenüber Umweltbedingungen und Verkratzen besser ist als bei den bekannten Fensterscheiben. Durch die Erfindung wird die weitere Aufgabe gelöst, eine chemische Veränderung der metallischen Doppelschicht infolge von Umwelteinflüssen auch während eines lan-

ge Zeitraums zu verhindern. Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch das in Patentanspruch 1 beschriebene Verfahren sowie mittels der in Patentanspruch 5 beschriebenen Fensterscheibe.

Im folgenden werden Beispiele des erfindungsgemäß Verfahrens und der erfindungsgemäß Fensterscheibe anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen Längsschnitt durch eine erfindungsgemäß Fensterscheibe, und

Fig. 2 eine normierte Transmissionskurve T sichtbarer Strahlung durch die Fensterscheibe in Abhängigkeit der Wellenlänge Lambda in Nanometern.

Die in **Figur 1** dargestellte Fensterscheibe hat unmittelbar auf der Oberfläche ihres Substrats 1 eine Haftschicht 3 aus Zinkoxid, über der eine metallische Doppelschicht 5 mit einer über der Zinkoxidschicht 3 liegenden Silberschicht 7 und einer Titanschicht 9 angeordnet sind. Über der metallischen Doppelschicht 5 liegt eine nichtmetallische Dreifachschicht 11 aus Zinkoxid 13, Titanoxid 15 und Zinkoxid 17. Die nichtmetallische Dreifachschicht 11 ist mit einer Deckschicht aus Titanoxid (TiO₂) 19 bedeckt.

Die Schichtdicke der Haftschicht 3 liegt zwischen 30 und 50 nm, bevorzugt 40 nm, die der Silberschicht 7 zwischen 5 und 15 nm, bevorzugt 10 nm. Die Titanschicht 9 ist dünn gewählt und liegt zwischen 1 und 10 nm, bevorzugt zwischen 1 und 5 nm. Die auf die Titanschicht 9 folgende Zinkoxidschicht 13 der Dreifachschicht 11 hat eine Dicke zwischen 5 und 20 nm, bevorzugt zwischen 14 und 15 nm. Die hierauf folgende Titandioxidschicht 15 hat eine Schichtdicke zwischen 1 und 10 nm, bevorzugt 4 bis 5 nm. Die Zinkoxidschicht 17 hat eine Schichtdicke zwischen 10 und 30 nm, bevorzugt bei 18 bis 22 nm und die Deckschicht 19 hat eine Schichtdicke zwischen 1 bis 5 nm, bevorzugt bei 1 bis 2 nm.

Wie unten ausgeführt, wird das Titanoxid mit sehr hoher Leistung mittels Kathodenerstäubung aufgebracht. Infolge dieser hohen Leistung, der geringen Schichtdicke der Titandioxidschicht und der unten beschriebenen Stickstoffzugabe bildet sich während des Beschichtungsvorgangs eine im Subnanometerbereich liegende Zinktitanatschicht 21 bzw. 23 zwischen der Zinkoxidschicht 13 und der Titandioxidschicht 15 sowie zwischen der Zinkoxidschicht 17 und der Deckschicht 19. Es wird angenommen, daß durch diese Zinktitanatschicht 21 bzw. 23 die Schutzwirkung der Titanschicht 9 für die Silberschicht 7 gegenüber Umgebungseinflüssen, welche u. a. deren chemische Umwandlung (Korrosion, Silberchloridbildung, etc.) bewirken, verstärkt wird.

In **Figur 2** sind die Strahlungstransmissionswerte im sichtbaren Bereich für die erfindungsge-

mäße Fensterscheibe (durchgezogene Linie), für die bekannten Fensterscheiben (gestrichelte Linie) und für unbeschichtetes Glas (punktierte Linie) über der Wellenlänge in Nanometern dargestellt. Der Wert von 100% entspricht einer totalen Transmission bei der betreffenden Wellenlänge. Die Dicke des Substrates beträgt in allen Fällen 4 mm.

Die Wärmeleitfähigkeit eines Zweischeibenisolierglasses hergestellt unter der Verwendung der erfindungsgemäßen Fensterscheibe und eines unbeschichteten Floatglasses als Gegenscheibe liegt bei einem Zwischenraum von 15 mm zwischen den beiden Scheiben bei $1,5 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$, bei den bekannten Scheiben bei $1,6 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ und bei unbeschichteten Scheiben bei $3,0 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$.

Sämtliche Schichten sind mit Kathodenzerstäubungsverfahren aufgebracht. Vor dem Beschichten wird die Oberfläche der Scheibensubstrate einem Reinigungsverfahren unterzogen. Die metallische Doppelschicht wird in einer Neutralgasatmosphäre, bevorzugt aus Argon aufgebracht. Als zu zerstäubende Kathode wird Silber und Titan verwendet. Die Erzeugung der Oxidschichten erfolgt durch Zerstauben von Titan und Zink in einer oxidierenden (reaktiven) Atmosphäre mit einem hohen Sauerstoffgehalt, dem geringe Mengen von Stickstoff beigemischt sind, um eine Zinktitanatbildung zu ermöglichen. Als bevorzugtes Mischungsverhältnis des reaktiven Gases werden 35% Sauerstoff, 50% Argon und 15% Stickstoff für die nichtmetallischen Schichten über der metallischen Doppelschicht verwendet. Für die Haftsicht 3 unterhalb der metallischen Doppelschicht wird der Sauerstoffgehalt des reaktiven Gases derart gewählt, daß sich eine stöchiometrische Bedingung für das abzuscheidende Schichtmaterial ergibt.

Die Beschichtung erfolgt in einem kontinuierlichen Verfahren, wobei die zu beschichtenden Scheiben für den Beschichtungsvorgang mehrere Beschichtungszonen durchlaufen. Nach dem Reinigungsvorgang gelangen die Scheibensubstrate in eine erste Zone zum Aufbringen der Haftsicht 3 - (Grundschicht) mit drei Zinkkathoden, wobei die Zerstäubungsleistung pro Kathode 35 kW beträgt. In einer zweiten Zone sind eine Silberkathode und eine Titankathode zur Erzeugung der metallischen Doppelschicht 5 angeordnet, wobei für beide Kathoden eine Zerstäubungsleistung von 9 kW verwendet wird. In einer dritten Zone wird die erste Schicht 13 (Zinkoxid) der Dreifachschicht 11 unter Verwendung einer Zinkkathode mit 30 kW erzeugt. Die Herstellung der Titandioxidschicht 15 erfolgt in einer vierten Zone mit zwei Titankathoden, wobei die Zerstäubungsleistung jeweils 32 kW pro Kathode beträgt. Die Zinkoxidschicht 17 wird in der fünften Zone mit zwei Zinkkathoden mit einer Zerstäubungsleistung von je 27 kW pro Kathode erzeugt. Die Deckschicht 19 wird in der sechsten

Zone durch Zerstäuben einer Titankathode mit 50 kW erzeugt. Die Substrate werden mit einer Geschwindigkeit von 304 cm pro Minute bewegt. Alle Kathoden haben eine Länge von 350 cm.

Die beschichtete Fensterscheibe wird als Zweischeibenisolierglas verwendet. Anstelle von Glasscheiben können auch transparente Kunststofffolien bzw. Kunststoffplatten beschichtet werden.

Die erfindungsgemäßen Fensterscheiben wurden einem Salzsprühtest nach SS DIN 50 021 vierundzwanzig Stunden lang ausgesetzt, den sie unbeschadet überstanden. Die bekannten Schichten wiesen nach diesem Test starke Beschädigungen in Form von Korrosion der Silberschicht auf, ferner lösten sich die Schichten über der Silberschicht teilweise ab.

Die erfindungsgemäßen Fensterscheiben wurden ferner einem Klimawechseltest nach DIN 52 344 vierundzwanzig Stunden lang unterworfen. Hierbei ergaben sich signifikant weniger Korrosionsflecken und ausgedehnte Gebiete von Korrosion (matte Stellen) als bei den bekannten Fensterscheiben.

Die Widerstandsfähigkeit der erfindungsgemäßen Fensterscheiben wurde mit einem Waschtest nach ASTMD 24 86 getestet. Selbst nach 1000 Hüben konnten noch keine Defekte festgestellt werden, wohingegen die bekannten Scheiben schon nach 300 Hüben Kratzer und Schichtablösungen aufwiesen.

Die Widerstandsfähigkeit der erfindungsgemäßen Fensterscheiben gegen saures Wasser in Waschmaschinen wird insbesondere durch die Deckschicht 19 erreicht.

Ebenfalls im optischen Bereich zeigen die erfindungsgemäßen Fensterscheiben hervorragende Eigenschaften, indem nur ein sehr schwach feststellbarer Farbstich vorhanden ist.

Anstelle der zweiten Metallschicht aus Titan kann eine Schicht aus Nickel-Chrom, Aluminium, Tantal, Chrom, Mangan oder Legierungen dieser Metalle verwendet werden. Anstelle von Zinkoxid kann auch Indium- sowie Zinnoxid verwendet werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei der Verwendung der oben beschriebenen $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Ti}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Glas}$ -Schichtenfolge, welche Zinktitanatzwischenschichten aufweist, optimale Resistenz gegenüber mechanischer und chemischer Beanspruchung sowie gegen Umwelteinflüsse erreicht wird.

Bei geringer Aggressivität durch Umgebungs-einflüsse, kann auf die Deckschicht 19 verzichtet werden.

Anstelle die Schichten mittels Kathodenzerstäubung aufzubringen, können auch andere PVD-Verfahren verwendet werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die nach dem oben beschriebenen Verfahren aufgebrachten Schichten eine sehr gute

chemische und mechanische Resistenz aufweisen.

Die ausgezeichneten Resistenzeigenschaften der erfundungsgemäßen Fensterscheiben beruht höchstwahrscheinlich auf der Abdeckung der Silberschicht mit einer Titanschicht und dem wechselseitigen Aufbau der die metallische Doppelschicht bedeckenden ZnO/TiO_2 -Schicht, wobei die Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen signifikant durch Zinktitanschichten verbessert werden dürfte.

Als besonders vorteilhaft ist neben der hohen mechanischen Resistenz und der Resistenz gegenüber Umgebungseinflüssen die Verwendung von preisgünstigen Materialien zur Erzeugung der Schichten zu erwähnen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fensterscheiben mit hoher Strahlungstransmission im sichtbaren Spektralbereich und hoher Strahlungsreflexion im Wärmestrahlungsbereich durch Aufbringen einer metallischen Doppelschicht (5) und mehrerer nichtmetallischer Schichten mittels eines PVD-Verfahrens auf dem Fensterscheibensubstrat (1), **dadurch gekennzeichnet**, daß über der Doppelschicht (5) eine nichtmetallische Dreifachschicht (11) mit bevorzugt zwei Schichten (13, 17) gleicher chemischer Zusammensetzung aufgebracht wird, wobei die auf der Metallschicht (9) der Doppelschicht (11) liegende Nichtmetallschicht (13) der Dreifachschicht (11) das Metall dieser Metallschicht (9) nicht als wesentlichen Bestandteil ihrer chemischen Verbindung enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nichtmetallische Dreifachschicht (11) bevorzugt mittels einem reaktiven Kathodenerstäubungsverfahren aufgebracht wird, bei dem bevorzugt abwechselnd Zink (Zn) und Titan (Ti) in einer reaktiven Sauerstoffatmosphäre zerstäubt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der reaktiven Sauerstoffatmosphäre Stickstoff zugesetzt wird, um zwischen der Zink- (13, 17) und Titanoxidschicht (15, 19) eine mit Blick auf die Titanoxidschichtdicke dünne Zinktitanschicht (21, 23) zu erzeugen, wobei die Zusammensetzung der Atmosphäre bevorzugt zu 35% Sauerstoff, 50% Argon und 15% Stickstoff gewählt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß unmittelbar über der obersten Metallschicht (9) eine Zinkoxidschicht (13) aufgebracht wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß über der Dreifachschicht (11) eine nichtmetallische Deckenschicht (19) aufgebracht wird, welche bevorzugt aus einem Material der Dreifachschicht (11), insbesondere Titanoxid besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die auf der metallischen Doppelschicht (5) liegenden nichtmetallischen Schichten (13, 15, 17, 19) in einem sauerstoffhaltigen reaktiven Gas aufgebracht werden, dessen Sauerstoffgehalt höher gewählt wird als für eine stöchiometrische Bedingung für das Schichtmaterial erforderlich ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß unmittelbar auf die zu beschichtende Substratfläche (1) der Fensterscheibe eine Haftschicht (3), bevorzugt aus Zinkoxid in einer Sauerstoffatmosphäre aufgebracht wird, welche eine stöchiometrische Bildung von Zinkoxid ermöglicht.
8. Fensterscheibe mit hoher Strahlungstransmission im sichtbaren Spektralbereich und hoher Strahlungsreflexion im Wärmestrahlungsbereich hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit einer metallischen Doppelschicht (5) und mehreren nichtmetallischen Schichten über dem Fensterscheibensubstrat (1), **gekennzeichnet durch** eine über der Doppelschicht (5) liegende nichtmetallische Dreifachschicht (11), wobei bevorzugt zwei Schichten (13, 17) im wesentlichen aus gleichen Nichtmetallen bestehen und die auf der obersten Metallschicht (9) der Doppelschicht (5) liegende Nichtmetallschicht (13) der Dreifachschicht (11) deren Metall im wesentlichen als chemisches Verbindungselement nicht enthält.
9. Fensterscheibe nach Anspruch 8, **gekennzeichnet durch** eine zwischen der Oberfläche des Substrats (1) und der metallischen Doppelschicht (5) liegende Haftschicht (3), deren chemische Zusammensetzung bevorzugt im wesentlichen der chemischen Zusammensetzung der auf der obersten Metallschicht (9) liegenden Nichtmetallschicht (13) entspricht und bevorzugt eine 30 bis 50 nm dicke Zinkoxidschicht ist.
10. Fensterscheibe nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dreifachschicht (11) aus einer 5 bis 20 nm dicken Zinkoxidschicht (13) über der obersten Metallschicht (9) der Doppelschicht (5), überlagert

von einer 1 bis 10 nm dicken Titanoxidschicht (15), über der eine 10 bis 30 nm dicke Zinkoxidschicht (17) liegt, besteht.

11. Fensterscheibe nach einem der Ansprüche 8 bis 10, gekennzeichnet durch wenigstens eine Mischschicht (21, 23), insbesondere eine Zinktitanschicht, in der nichtmetallischen Dreifachschicht (11).

5

12. Fensterscheibe nach einem der Ansprüche 8 bis 11, gekennzeichnet durch eine über der Dreifachschicht (11) liegende nichtmetallische Deckschicht (19), bevorzugt im wesentlichen aus einem Material der Dreifachschicht (11), insbesondere im wesentlichen aus Titanoxid mit einer bevorzugten Schichtdicke von 1 bis 5 nm.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

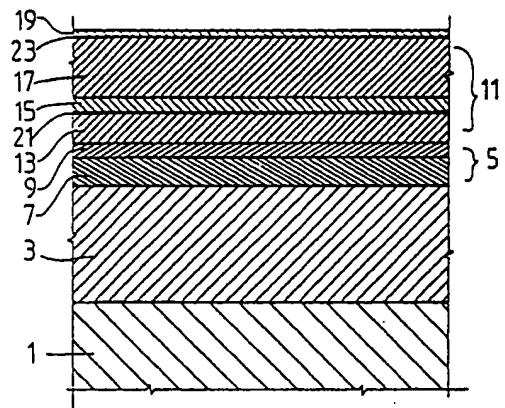


Fig. 1

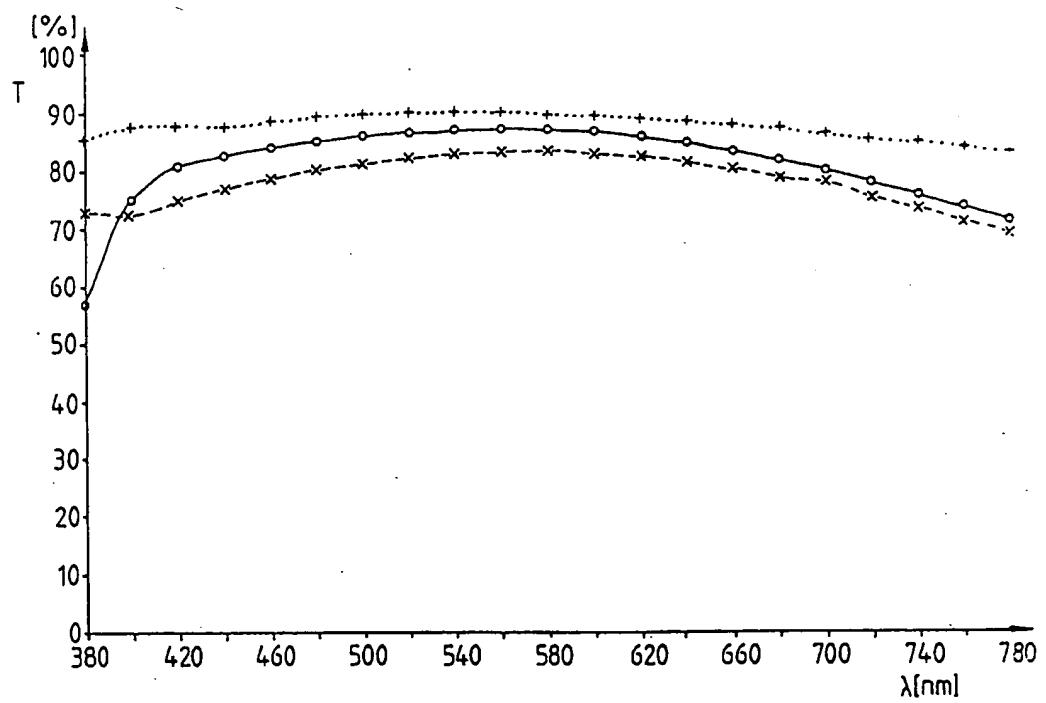


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 3811

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 275 474 (PPG INDUSTRIES) * das ganze Dokument * ---	1, 2, 4, 5, 7, 8	C03C17/36
A	FR-A-2 641 272 (GLAVERBEL) * Ansprüche 1, 3-5, 12 * ---	1, 4, 5, 7	
A	US-A-4 883 721 (R. NALEPKA) * Anspruch 1 * ---	1	
A	EP-A-0 233 003 (PILKINGTON BROTHERS) * Seite 4 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C03C
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchort	Abchlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	18. Januar 1994	LIBBERECHT, E	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			